

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-181266

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/004	504			
	501			
	521			
7/027	501			

審査請求 未請求 請求項の数1(全11頁)

(21)出願番号	特願平4-129726	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日	平成4年(1992)4月24日	(72)発明者	安達 裕 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平3-132287	(72)発明者	中井 英之 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
(32)優先日	平3(1991)5月9日	(72)発明者	田中 武志 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 中島 幹雄

(54)【発明の名称】 感光性組成物

(57)【要約】

【目的】 塗布性、感光液の保存性が向上し、更に露光可視画性、溶剤溶解性に優れている。

【構成】 感光性組成物に下記の共重合体からなるフッ素系界面活性剤を含む。

1) 炭素原子数が6~20かつフッ素含有量が30重量%以上のフルオロ脂肪族基を含むアクリレート又はメタクリレート

2) (ポリオキシアルキレン)アクリレート又は(ポリオキシアルキレン)メタクリレート

該共重合体の分子量が1000~6000、かつ1)の含有量が前記共重合体の重量の10~25重量%以上である。フルオロ脂肪族基は完全にフッ素化されたものが好ましい。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系界面活性剤を含有する感光性組成物において、該フッ素系界面活性剤が下記の1)及び2)の共重合体であり、該共重合体の重量平均分子量が1000~6000であり、かつ1)の含有量が前記共重合体の重量の10~25重量%以上であることを特徴とする感光性組成物。

1) 炭素原子数が6~20かつフッ素含有量が30重量%以上のフルオロ脂肪族基を含むアクリレート又はメタアクリレート

2) (ポリオキシアルキレン)アクリレート又は(ポリオキシアルキレン)メタアクリレート

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フッ素系界面活性剤を含有する感光性組成物に関し、更に詳しくは塗布性の改良は勿論のこと、感光液の保存性が向上し、露光可視画性及び溶剤溶解性に優れた感光性組成物に関する。

## 【0002】

【発明の背景】感光性組成物は、適当な溶剤に溶解した後、これを支持体に塗布乾燥して、例えば平版印刷版を製造するが、従来塗布性を改良するために感光性組成物を溶解した溶液に界面活性剤を添加することが行なわれ、特開昭57-40249号、同57-178242号等の公報には、フッ素系界面活性剤を感光性塗布液に添加して塗布乾燥することにより塗布むらを生ずることなく、均一な膜厚が得られることが開示されている。

【0003】また例えば特開昭54-135004号、同62-170950号、同62-226143号等の公報には、フルオロ脂肪族基を含有する高分子のアクリル系界面活性剤を含有する感光性組成物を用いることにより均一な膜厚が得られるこ3、即ち感光液の塗布性を改良することが開示されている。

【0004】しかしながら、この技術は、塗布性は良好であるが、保存性に劣るという問題、即ち感光性組成物の溶剤溶解性が十分でなく塗布後にゲル状物が発生し、またその発生が著しい場合には感光液中に沈殿となって現れるという問題がある。また従来のフッ素系界面活性剤は、塗布性は良好となるが、その反面露光可視画性が低下するという問題がある。

【0005】そこで、本発明者等は、上記問題点について種々研究した結果、フルオロ脂肪族基の炭素原子数及び該基のフッ素含有量を規定することにより初期の目的が達成できることを見出し、ここに本発明を完成した。

## 【0006】

【発明の目的】したがって、本発明の目的は、塗布性を改良するばかりでなく、感光液の保存性が向上し、露光可視画性及び溶剤溶解性に優れた感光性組成物を提供することにある。

## 【0007】

2

【発明の構成】本発明の上記目的は、フッ素系界面活性剤を含有する感光性組成物において、該フッ素系界面活性剤が下記の1)及び2)の共重合体であり、該共重合体の平均重量分子量が1000~6000であり、かつ1)の含有量が前記共重合体の重量の10~25重量%以上であることを特徴とする感光性組成物によって達成される。

1) 炭素原子数が6~20かつフッ素含有量が30重量%以上のフルオロ脂肪族基を含むアクリレート又はメタアクリレート

2) (ポリオキシアルキレン)アクリレート又は(ポリオキシアルキレン)メタアクリレート

【0008】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明は、前記の条件を満たすフッ素系界面活性剤を用いることにより塗布性を改良するばかりでなく、感光液の保存性が向上し、露光可視画性及び溶剤溶解性に優れた感光性組成物が得られる。

【0009】本発明に用いられるフッ素系界面活性剤としては次に示す1)、2)の共重合体であり、重量平均分子量が1000~6000であって、かつ共重合体に占める1)の含有量が10~25重量%である化合物が用いられる。ここに1)は炭素原子数が6以上20以下であり、かつフッ素含有量が30重量%以上のフルオロ脂肪族基を含むアクリレートまたはメタアクリレート、2)は(ポリオキシアルキレン)アクリレートまたは(ポリオキシアルキレン)メタアクリレートである。

【0010】次に1)、2)を詳細に説明する。

1)に含まれるフルオロ脂肪族基は、弗素化の度合いが高いほど好ましく、最も好ましいものは完全に弗素化された-C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>(nは6以上20以下の整数)を有する脂肪族基である。弗素含有量が30重量%未満では塗布性改良の効果が乏しいか、効果が見られない。また、炭素数が5以下ではアルキル基が完全に弗素化されても塗布性の効果が弱く、炭素数が21以上では溶剤溶解性に乏しく、更に感光液を長時間放置した場合に沈殿を生じるため好ましくない。炭素数は8~14であることがより好ましい。

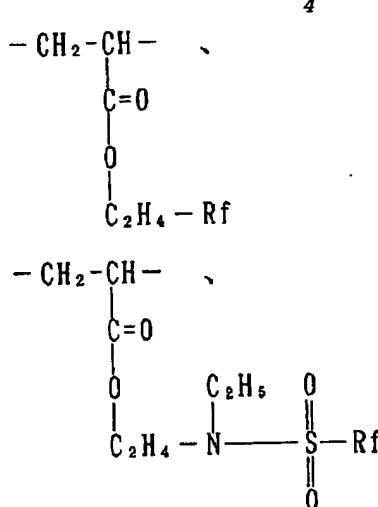
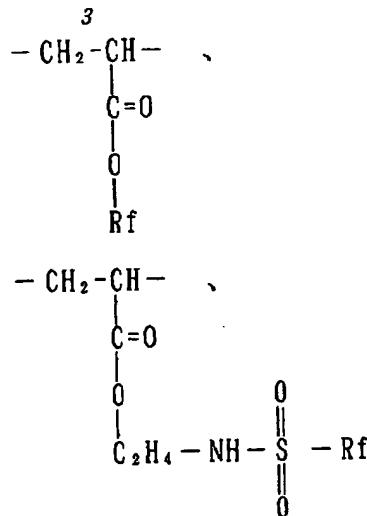
【0011】また、共重合体中には炭素数の異なるフルオロ脂肪族基を有する単量体が混合されて含まれていてもよい。この場合も、共重合体中の1)で表される構造単位が有するフルオロ脂肪族基の炭素原子数は6以上20未満であることが必要であり、8以上14以下のもののみが含有されていることが最も好ましい。

【0012】このフルオロ脂肪族基は共重合体を形成した場合の主鎖との間にエステル結合またはアミド結合を有することが好ましい。したがって、1)で表される構造単位の好ましい例は、上記のフルオロ脂肪族基をR<sub>f</sub>とすると、次のように表される。

## 【0013】

50 【化1】

(3)



【0014】以上はアクリレートの場合を示したが、メタアクリレートの場合も同様に好ましく用いられる。次に、1)と共重合しうる2)に含まれるポリオキシアルキレン基の炭素数は2又は3であることが好ましく、1つのポリオキシアルキレン基中に炭素数の異なるものが混合されていて良い。

【0015】前記共重合体中に含有される1)の含有量が10重量%以下であると塗布性改良の効果に乏しく、25重量%を超えると露光可視画性が劣化するため好ましくない。また、共重合体の重量平均分子量が1000以下であると塗布性改良の効果が弱く、6000以上であると感光液保存性に劣るため好ましくない。本発明のフッ素界面活性剤は、感光性組成物の固形分中0.1~1.0重量%、好ましくは0.2~0.5重量%含有される。

【0016】本発明の感光性組成物は、ポジ型感光性組成物またはネガ型感光性組成物のいずれをも包含することができるが、このポジ型感光性組成物としては、オルトキノンジアジド基を含む高分子化合物が主として用いられるが、ここでオルトキノンジアジド基を含む高分子化合物とは、オルトキノンジアジド基を含む化合物とアルカリ可溶性樹脂との縮合生成物又はオルトキノンジアジド基を含む化合物とフェノール性水酸基を含む低分子量化合物との縮合生成物のいずれか又は両方からなる意味で用いられる。

【0017】以下にその代表的なものについて説明する。オルトキノンジアジド基を含む高分子化合物としては、例えばo-ナフトキノンジアジドスルホン酸と、フェノール類及びアルデヒド又はケトンの重縮合樹脂とのエステル化合物が挙げられる。

【0018】前記のフェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-キシリノール、カルバクロール、チモール等の一価フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等の二価フェノール、ピロガロール、フロログルシン

20

等の三価フェノール等が挙げられる。前記のアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、フルフラール等が挙げられる。これらのアルデヒドのうち好ましいものは、ホルムアルデヒド及びベンズアルデヒドである。

【0019】更に前記のケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。前記重縮合樹脂の具体的な例としては、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、m-, p-混合クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂、ピロガロール・アセトン樹脂等が挙げられる。

【0020】前記o-ナフトキノンジアジド化合物のフェノール類のOH基に対するo-ナフトキノンジアジドスルホン酸の縮合率(OH基1個に対する反応率)は、15~80%が好ましく、より好ましくは20~45%である。更に本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては、特開昭58-43451号公報に記載された化合物も使用することができる。

【0021】上記o-キノンジアジド化合物のうち、1,2-ベンゾキノンジアジドスルホニルクロリド又は、1,2-ナフトキノンジアジドスルホニルクロリドとピロガロール・アセトン縮合樹脂又は2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンを反応させて得られるo-キノンジアジドエステル化合物が最も好ましい。

【0022】本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては、上記化合物を各々単独で用いてもよいし、2種以上の化合物を組み合わせて用いてもよい。本発明に用いられるo-キノンジアジドを含む高分子化合物は、塗布性を考慮すると、重量平均分子量が1500以上有するものが好ましく、更に好ましくは、2000以上の分子量を有するものがよい。

【0023】前記のo-キノンジアジド化合物は、アルカリ可溶性樹脂と混合して用いた方がよい。アルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂、フェノール性水酸基

50

5

を有するビニル系重合体、特開昭55-57841号公報に記載されている多価フェノールとアルデヒド又はケトンとの縮合樹脂等が挙げられる。ノボラック樹脂としては、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841号公報に記載されているようなフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重総合樹脂、特開昭55-127553号公報に記載されているようなp-置換フェノールとフェノールもしくは、クレゾールとホルムアルデ\*

6

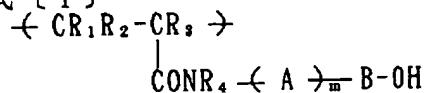
\*ヒドとの共重総合樹脂等が挙げられる。

【0024】また、フェノール性水酸基を有するビニル系重合体としては、該フェノール性水酸基を有する単位を分子構造中に有する重合体であり、下記の一般式(1)～一般式(5)の少なくとも1つの構造単位を含む重合体が好ましい。

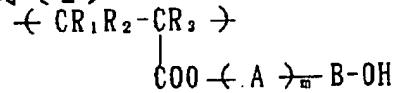
【0025】

【化2】

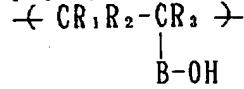
一般式〔1〕



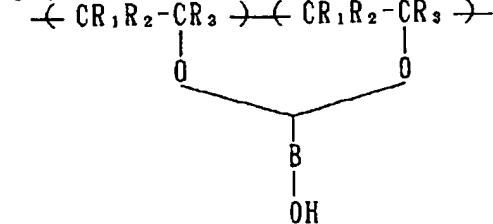
一般式〔2〕



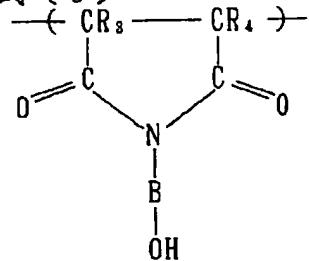
一般式〔3〕



一般式〔4〕



一般式〔5〕



【0026】〔式中R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基又はカルボキシル基、好ましくは水素原子を表す。R<sub>3</sub>は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、好ましくは水素原子又はメチル基、エチル基等のアルキル基を表す。R<sub>4</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、好ましくは水素原子を表す。Aは空素原子又は酸素原子と芳香族炭素原子とを連結する置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、mは0～10の整数を表し、Bは置換基を有していてもよいフェニレン基又は置換基を有してもよいナフチレン基を表す。〕

40 【0027】本発明に係る感光性組成物に用いられる重合体としては共重合体型の構造を有するものが好ましく、前記一般式〔1〕～一般式〔5〕でそれぞれ示される構造単位と組み合わせて用いることができる単量体単位としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等のエチレン系不飽和オレフィン類、例えばスチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン等のスチレン類、例えばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸類、例えばイタコン酸、マレイイン酸、無水マレイイン酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸類、例えばアクリル酸メチル、ア

7

クリル酸エチル、アクリル酸-*p*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-クロロエチル。

【0028】アクリル酸フェニル、*α*-クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、エタクリル酸エチル等の*α*-メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類、例えばアクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、例えばアクリルアミド等のアミド類、例えばアクリルアニリド、*p*-クロロアクリルアミド、*m*-ニトロアクリルアニリド、*m*-メトキシアクリルアニリド等のアニリド類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル。

【0029】酪酸ビニルなどのビニルエステル類、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチニルエーテル、*β*-クロロエチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、ビニリデンクロライド、ビニリデンシアノイド、例えば1-メチル-1-メトキシエチレン、1,1-ジメトキシエチレン、1,2-ジメトキシエチレン、1,1-ジメトキシカルボニルエチレン、1-メチル-1-ニトロエチレン等のエチレン誘導体類、例えば、N-ビニルビロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルビロリデン、N-ビニルビロリドン等のN-ビニル系单量体がある。これらのビニル系单量体は、不饱和二重結合が開裂した構造で高分子化合物中に存在する。

【0030】上記の单量体のうち脂肪族モノカルボン酸のエステル類、ニトリル類が本発明の目的に対して優れた性能を示し好ましい。これらのアルカリ可溶性樹脂は、塗布性を考慮すると、分子量が1500以上有するものが好ましく、更に好ましくは、2000以上の分子量を有するものがよい。

【0031】またこれらの感光性組成物には、上記素材の他、必要に応じて染料、顔料等の色素、感脂化剤、可塑剤、界面活性剤、有機酸、酸無水物、露光により酸を発生し得る化合物等を添加することができる。本発明に用いられるネガ型感光性物質は、種々のものがあるが、以下に記載されるように、その代表的なものについて説明する。

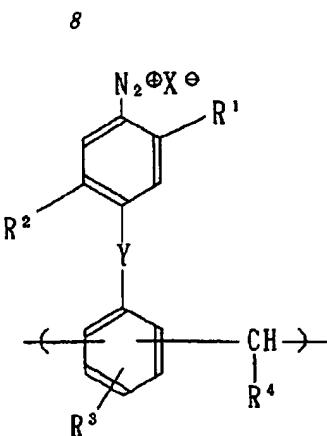
【0032】(1) ジアゾ樹脂を含む感光性組成物  
*p*-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物で代表されるジアゾ樹脂は、水溶性のものでも水不溶性のものでもよいが、好ましくは特公昭47-1167号及び同57-43890号公報等に記載されているような水不溶性かつ通常の有機溶媒可溶性のものが使用される。特に好ましくは下記の一般式〔6〕で示されるジアゾ樹脂である。

【0033】

【化3】

10

## 一般式〔6〕



20

【0034】〔式中、R¹、R²およびR³は、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を示し、R⁴は水素原子、アルキル基又はフェニル基を示す。XはPF₆⁻又はBF₄⁻を示し、Yは-NH-、-S-又は-O-を示す。〕

【0035】ジアゾ樹脂は皮膜形成性樹脂、特に水酸基を有する親油性高分子化合物と混合して使用するのが好ましい。このような親油性高分子化合物としては、前記に掲したもののがほか、側鎖に脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレートと他の共重合し得るモノマーとの共重合体が挙げられる。これら以外にも、必要に応じてポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、天然樹脂等を添加してもよい。

【0036】ジアゾニウム塩と併用される結合剤としては種々の高分子化合物が使用され得るが、好ましくは特開昭54-98613号公報に記載されているような芳香族性水酸基を有する单量体、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*o*-、*m*-、または*p*-ヒドロキシスチレン、*o*-、*m*-、または*p*-ヒドロキシフェニルメタクリレート等と他の单量体との共重合体。

【0037】米国特許第4,123,276号明細書に記載されているようなヒドロキシエチルアクリレート単位またはヒドロキシエチルメタクリレート単位を主なる繰り返し単位として含むポリマー、シェラック、ロジン等の天然樹脂、ポリビニルアルコール、米国特許第3,751,257号明細書に記載されているポリアミド樹脂、米国特許第3,660,097号明細書に記載されている線状ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコールのフタレート化樹脂、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンから縮合されたエポキシ樹脂、酢酸セルロース、セルロースアセテートフタレート等のセルロース類が含有される。

【0038】アルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂、フェノール性水酸基を有するビニル系重合体、特

40

50

開昭55-57841号公報に記載されている多価フェノールとアルデヒド又はケトンとの縮合樹脂等が挙げられる。ノボラック樹脂としては、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841号公報に記載されているようなフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重縮合樹脂、特開昭55-127553号公報に記載されているようなp-置換フェノールとフェノールもしくは、クレゾールとホルムアルデヒドとの共重合樹脂等が挙げられる。

【0039】これらの結合剤は感光性組成物の固形分中に40~99重量%、好ましくは50~95重量%含有される。またジアゾ樹脂は1~60重量%、好ましくは3~30重量%含有される。またこれらの感光性組成物には、上記の素材のほか、必要に応じて染料、顔料等の色素、感脂化剤、可塑剤、界面活性剤、有機酸、酸無水物、露光により酸を発生し得る化合物を添加することができる。

【0040】(2)重合体の主鎖又は側鎖に-CH=C-H-CO-基を有する高分子化合物を含む感光性組成物。このような高分子化合物としては、重合体の主鎖又は側鎖に感光性基として-CH=CH-CO-を含むポリエステル類、ポリアミド類、ポリカーボネート類のような感光性重合体を主成分とするもの(例えば米国特許第3,030,208号、同第3,707,373号及び同第3,453,237号に記載されているような化合物)；

【0041】シンナミリデンマロン酸等の(2-プロペリデン)マロン酸化合物及び二官能性グリコール類から誘導される感光性ポリエステル類を主成分としたもの(例えば米国特許第2,956,878号及び同第3,173,787号の各明細書に記載されているような感光性重合体)；

【0042】ポリビニールアルコール、澱粉、セルロース及びその類似物のような水酸基含有重合体のケイ皮酸エステル類(例えば米国特許第2,690,966号、同第2,752,372号、同第2,732,301号等の各明細書に記載されているような重合体)等が挙げられる。これらの感光性組成物には、他の増感剤、安定化剤、可塑剤、顔料や染料等を含有させることができる。

【0043】(3)付加重合性不飽和化合物からなる感光性組成物

この組成物は、好ましくは、(a)少なくとも2個の末端ビニル基を有する単量体、(b)光重合開始剤及び(c)バインダーとしての高分子化合物からなる。

【0044】この成分(a)のビニル単量体としては、特公昭35-5093号、同35-14719号、同44-28727号の各公報に記載されている。例えばボリオールのアクリル酸又はメタクリル酸エステル、即ち

ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールブロバントリ(メタ)アクリレート等、あるいはメチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミドのようなビス(メタ)アクリルアミド類、あるいはウレタン基を含有する不飽和单量体。

【0045】例えばジ-(2'-メタクリロキシエチル)-2,4-トリエンジウレタン、ジ-(2-アクリロキシエチル)トリメチレンジウレタン等のようなジオールモノ(メタ)アクリレートとジイソシアネートとの反応生成物等が挙げられる。前記成分(b)の光重合開始剤としては、前記の一般式(6)で示される化合物が使用し得るが、他の種類のものでも使用できる。

【0046】例えば、前記のJ. Kossar著「ライト・センシティブ・システムズ」第5章に記載されているようなカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫化物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などがある。更に具体的には英國特許第1,459,563号に開示されている。

【0047】光重合開始剤としては、次のようなものを使用することができる。ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメトキシ- $\alpha$ -フェニルアセトフェノン等のベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン、2,4-ジクロルベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体。

【0048】2-クロルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、2-クロルアントラキノン、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体、N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン等のアクリドン誘導体、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物、ハロゲン化合物等。

【0049】更に、成分(c)のバインダーとしては、公知の種々のポリマーを使用することができる。具体的なバインダーの詳細は、米国特許第4,072,527号に記載されている。この他、前述のジアゾニウム塩と併用されるときに用いられる結合剤が用いられる。これらの光重合性組成物には、熱重合禁止剤、可塑剤、染料や顔料等を含有させることができる。

【0050】(4)アジド基を含む感光性組成物  
感光性アジド化合物としては、アジド基が直接またはカルボニル基又はスルホニル基を介して芳香環に結合している芳香族アジド化合物が好ましく使用される。

【0051】例えば、米国特許第3,096,311号明細書に記載されているようなポリアジドスチレン、ポリビニル-p-アジドベンゾアート、ポリビニル-p-アジドベンザール、特公昭45-9613号公報に記載

11

のアジドアリールスルフォニルクロリドと不飽和炭化水素系ポリマーとの反応生成物、又特公昭43-21017号、同44-229号、同44-22954号、同45-24915号の各公報に記載されているよう、スルホニルアジドやカルボニルアジドを持つポリマー等が挙げられる。

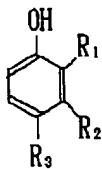
【0052】前記感光性組成物に添加される感脂化剤、界面活性剤、増感剤、安定化剤、熱重合禁止剤、可塑剤、染料や顔料等の色素などの添加剤類は、その種類によって添加量は異なるが、概して感光性塗布液に含まれる感光性組成物に対して、0.01~20重量%、好ましくは0.05~10重量%が適当である。

【0053】本発明においては、感脂化剤として種々の化合物が用いられるが、次の一般式(7)により表される置換フェノール類とアルデヒド類とを縮合させた樹脂及び該樹脂のオルトナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物が好ましく用いられる。

【0054】

【化4】

## 一般式(7)



【0055】〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子を表し、R<sub>3</sub>は炭素数2以上のアルキル基、シクロアルキル基を表す。〕一般式(7)で表されるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>のアルキル基は、炭素数1~3のアルキル基であるが、特に1または2のアルキル基が好ましい。またR<sub>3</sub>としては、炭素数1~5以下のアルキル基又はシクロアルキル基が好ましいが、特に炭素数3~8のアルキル基又はシクロアルキル基が好ましい。

【0056】一般式(7)で表される置換フェノール類としては、例えばイソプロピルフェノール、t-ブチルフェノール、t-アミルフェノール、ヘキシルフェノール、オクチルフェノール、シクロヘキシルフェノール、3-メチル-4-クロロ-5-t-ブチルフェノール、イソプロピルクレゾール、t-ブチルクレゾール、t-アミルクレゾール、ヘキシルクレゾール、オクチルクレゾール、シクロオクチルクレゾール等であり、そのうち特に好ましくはオクチルフェノール及びt-ブチルフェノールである。

【0057】また前記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、フルフラール等の脂肪族及び芳香族アルデヒドであり、炭素数1~7のアルデヒドが好ましい。特に好ましくはホルムアルデヒド及びベンズアルデヒドである。

12

【0058】本発明に用いられる前記の置換フェノール類とアルデヒド類とを縮合させた樹脂は、これらを酸性触媒下で重縮合して得られる。更に該樹脂のオルトナフトキノンジアジドスルホン酸エステルは前記縮合樹脂を適当な溶媒に溶解し、これにオルトナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドを投入して加熱攪拌しながらアルカリを当量点まで滴下することよりエステル化して得られる。

【0059】本発明において好ましく用いられる染料は、塩基性染料および油溶性染料がある。具体的には、ピクトリア・ピュア・ブルー・B.O.H、ピクトリア・ブルー・B.H、メチル・バイオレット、アイゼン・マラカイトグリーン（以上、保土ヶ谷化学工業製）、パテント・ピュア・ブルー・V.X、ローダミン・B、メチレン・ブルー（以上、住友化学工業製）等の塩基性染料、並びにスーダン・ブルー・I.I、ピクトリア・ブルー・F.4.R（以上、B.A.S.F製）オイル・ブルー・#603、オイル・ブルー・B.O.S、オイル・ブルー・I.I.N（以上、オリエント化学工業製）等の油溶性染料が挙げられる。

【0060】本発明の感光性組成物を、上記各成分を溶解する溶媒に溶解させ、これを適当な支持体表面に塗布乾燥させることにより、ポジ型感光性平版印刷版を形成することができる。使用し得る溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペニタノール、1-ヘキサノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-ブロピルケトン、メチルイソブロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルイソ

【0061】ブチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールイソブロピルエーテルアセテート等のエチレングリコール類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールイソブロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のジエチレングリコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールイソブロピルエーテル等のプロピレングリコール類、酢酸エチル、酢酸-n-ブロピル、酢酸イソブロピル、酢酸ブ

50

チル等の酢酸エステル類、その他水、乳酸メチル、乳酸エチル、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アーブチロラクトン、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、テトラヒドロフラン、塩化メチレン等が挙げられる。

【0063】本発明の感光性塗布液を塗布して感光性印刷版を製造するのに適した支持体は、種々のものが用いられるが、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、鋼等の金属板、及びクロム、亜鉛、銅、ニッケル及びアルミニウム等がメッキまたは蒸着された金属板、親水化処理された紙及びプラスチック、また金属が蒸着された紙及びプラスチックフィルム、ガラス板、樹脂コート紙、アルミニウム等金属箔が張られた紙等が挙げられる。これらのうち好ましいものはアルミニウム板である。

【0064】特にアルミニウム板の支持体の場合には、砂目立て処理、陽極酸化処理及び必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されていることが好ましい。上記砂目立て処理する方法としては、アルミニウム板等の表面を脱脂した後、ブラシ研磨法、ボール研磨法、化学研磨法、電解エッティング法等を適用する技術が採用される。

【0065】上記陽極酸化処理は、例えば磷酸、クロム酸、ホウ酸、硫酸等の無機塩、又はショウ酸、スルファミン酸等の単独またはこれらの2種以上の酸を混合した水溶液又は非水溶液中において、アルミニウム板等を陽\*

## 〔感光液〕

ピロガロール・アセトン樹脂とナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロリドとのエステル化合物(重量平均分子量2500)

## 2. 3重量部

フェノールおよびm-、p-混合クレゾール(各モル比48:32:20)とホルムアルデヒドとの共重合樹脂(平均分子量8000)	6. 7重量部
2-トリクロロメチル-5-(β-ベンゾフリルビニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール	0. 05重量部
ピクトリアビュアブルーBOH	0. 07重量部
フッ素系界面活性剤(表1に示す)	0. 003重量部
エチレングリコールモノメチルエーテル	45. 0重量部

【0070】この感光性平版印刷版試料の塗布性および露光可視画性を評価した結果を表1に示す。露光可視画性の評価条件は次の通りである。

露光: アイドルフィン2000(岩崎電気社製)

測定: サクラデンシトメータ(コニカ社製)

赤色フィルターにて反射濃度を測定後、露光部と未露光部との差( $\Delta D$ )を算出

【0071】次に、この感光液を密閉した容器に入れ、30℃で7日間保存した後、感光液沈殿の有無、ならびに塗布後試料の露光可視画性を保存なしの場合と全く同様にして評価した。これらの評価の結果もあわせて表1に示す。

【0072】〔評価のランク〕

(塗布性)

40 【0073】(沈殿)

A: 沈殿なし。

B: 沈殿がわずかに見られる。

C: 沈殿が著しく発生している。

A: 沈殿なし。

B: 濾紙で濾過した時に沈殿が観察される。(目視では沈殿なし。)

C: 目視で明確に沈殿が観察される。

なお、表1、表2に使用したフッ素系界面活性剤は以下に示すモノマーを表1、2に示した組成比(重量比)で重合した共重合体である。

【0074】

【化5】

\*極として電流を通じることによって行われる。

【0066】更に封孔処理は、珪酸ナトリウム水溶液、热水及び若干の無機塩又は有機塩の热水溶液に浸漬するか、又は水蒸気浴によって行われる。本発明において、感光性塗布液の支持体への塗布量は、用途によって異なるが、一般的に固形分として0.5~3.5g/m<sup>2</sup>が適當である。

【0067】本発明の塗布液の塗布方法としては、ディップコーティング、ロールコーティング、リバースロールコーティング、エアドクターコーティング、ブレードコーティング、ロッドコーティング、ナイフコーティング、スクイズコーティング、グラビアコーティング、キャストコーティング、カーテンコーティング、押出しこーティング、等の方法が用いられ、塗布膜厚は、0.1~5g/m<sup>2</sup>が好ましい。また乾燥温度は20~150℃、好ましくは30~100℃の範囲である。

【0068】

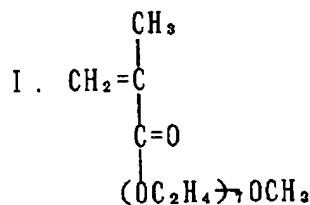
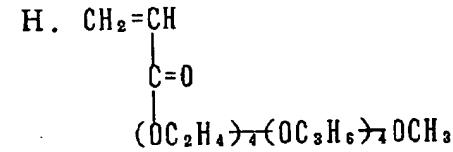
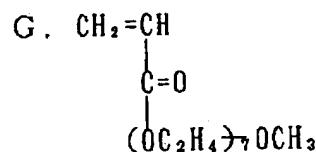
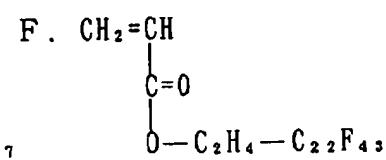
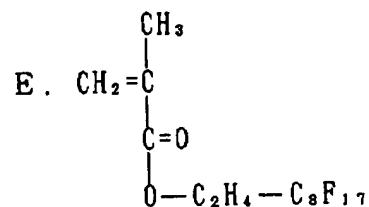
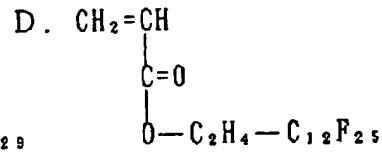
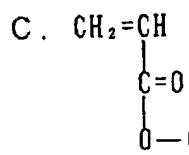
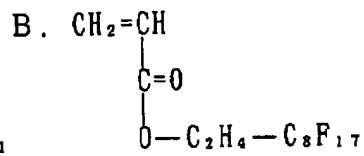
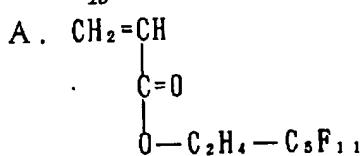
【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

下記の組成を有する感光液を調製し、これを砂目立てしたアルミニウム板にロールコーティングを用いて固形分2.2g/m<sup>2</sup>の塗布量となるように塗布した後、乾燥して感光性平版印刷版の試料を得た。

【0069】

15



【0075】

【表1】

試験No.	共重合体(界面活性剤)中のモノマー組成比(重量部)							重量平均分子量	評価			
									保存無	保存後		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	露光可視 画(△D)	遮光可視 画(△D)	
本発明1	2.0					4.0	4.0	4.000	A	0.25	A	0.21
本発明2	1.0					2.0	3.0	6.000	A	0.25	A	0.21
本発明3	2.0	3				1.7	3.3	5.500	A	0.25	A	0.20
本発明4	2.0					4.0	4.0	1.500	A	0.25	A	0.21
本発明5	1.2	5	2	1			8.0	4.000	A	0.25	A	0.21
本発明外6	2.0					4.0	4.0	1.2000	A	0.24	C	0.18
本発明外7	5					1.5	3.0	5.0	B	0.25	A	0.20
本発明外8	4.0					3.0	3.0	4.000	A	0.21	A	0.15
本発明外9						2.0	4.0	4.000	A	0.24	C	0.17
本発明外10	添加せず								C	0.26	A	0.22

## 【0076】実施例2

下記の組成を有する感光液を調整し、これらを砂目立てしたアルミニウム板にロールコーテーを用いて固形分

1. 6 g/m<sup>2</sup> の塗布量となるように塗布した後、乾燥して感光性平版印刷版の試料を得た。

## 【0077】

## (感光液)

仕込みモノマーモル比 : N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリル酸/アクリロニトリル/エチルアクリレート/メタクリル酸/n-ブチルアクリレート=8/32/40/10/10よりなる原料より特開昭62-7045号公報記載の合成例1に示した方法によって得られた共重合体(Mw=55000)

## 6. 0 重量部

p-ジアソジフェニルアミンとパラフォルムアルデヒド(モル比1:0.9)との縮合樹脂のヘキサフルオロリン酸塩(Mw=2400) 0.48重量部  
 ジエリマーAC-10L(日本純薬製) 0.36重量部  
 ピクトリアピュアブルーBOH 0.09重量部  
 弗素系界面活性剤(表2に示す) 0.003重量部  
 エチレングリコールモノメチルエーテル 45.0重量部

【0078】この感光性平版印刷版試料の塗布性、露光

\*および評価基準は、実施例1と全く同様である。

可視画性および密閉した容器中で30℃にて7日間保存

【0079】

した後の感光液沈澱の有無と塗布後試料の露光可視画性

【表2】

を評価した結果を表2に示す。なお、これらの評価方法\*

試験No.	共重合体(界面活性剤)中のモノマー組成比(重合部)							重量平均分子量	評価		
	A	B	C	D	E	F	G		保存無 露光可視 画(△D)	保存後 露光可視 画(△D)	
本発明1 1	2 0							4 0	4 0 0 0	A 0. 8 4	A 0. 2 7
本発明1 2	1 0							2 0	6 0 0 0	A 0. 3 3	A 0. 2 7
本発明1 3	2 0	3						1 7	5 5 0 0	A 0. 3 4	A 0. 2 8
本発明1 4	2 0		5					4 0	1 5 0 0	A 0. 3 4	A 0. 2 7
本発明1 5	1 2		5	2	1			8 0	4 0 0 0	A 0. 3 3	A 0. 2 8
本発明外1 6											
本発明外1 7	2 0							4 0	1 2 0 0 0	A 0. 3 1	C 0. 2 0
本発明外1 8	5							1 5	5 0	B 0. 3 3	A 0. 2 5
本発明外1 9	4 0							3 0	4 0 0 0	A 0. 3 0	A 0. 1 6
本発明外2 0								2 0	4 0	A 0. 3 0	C 0. 2 0
	添 加 せ ず									C 0. 3 4	A 0. 2 8

【0080】

40 と共に感光液の溶解性及び保存性が改良され、更に露光

【発明の効果】本発明は、感光性組成物中に特定のフッ

素系界面活性剤を含有することにより塗布性を改良する